

1,3-DIOXOLAN-2-ONE DERIVATIVE AND PREPARATION THEREOF

Patent Number: JP61036276
Publication date: 1986-02-20
Inventor(s): KAWABATA OSAMU; others: 02
Applicant(s): NEOS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP61036276
Application Number: JP19840158163 19840727
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D317/36
EC Classification:
Equivalents: JP1818042C, JP5024916B

Abstract

NEW MATERIAL:A compound expressed by formula I (formula II is 4-5C cyclic amino which may have a hetero atom other than N).

EXAMPLE:4-(Pyrrolidinomethyl)-1,3-dioxolan-2-one.

USE:A solvent, having high dielectric constant, and expected much as reaction solvents, dispersion solvents, organic semiconductors or medium in electric conductors, semiconducting fluid medium, medium for electrically conductive greases, medium for display elements and ink medium, particularly special ink medium for high-speed recording ink jet, etc.

PREPARATION:Glycidol expressed by formula III is reacted with a cyclic secondary amine expressed by formula IV to give a 3-(cyclic amino)-1,2-propanediol expressed by formula V, which is as a raw material refluxed with diethyl carbonate expressed by formula VI in excess of the stoichiometric amount in the presence of a catalyst, e.g. anhydrous K₂CO₃, under stirring and heating to remove ethanol and distil away the formed ethanol to the outside of the system and give the aimed compound expressed by formula I in >=90% yield.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-36276

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月20日

C 07 D 317/36

// C 10 M 133/38

C 10 N 40:16

C 09 D 11/00

1 0 1

8214-4C

2115-4H

8217-4H

6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-158163

⑰ 出 願 昭59(1984)7月27日

⑱ 発 明 者 河 端 治 明石市朝霧町1-38-25

⑲ 発 明 者 谷 本 文 男 京都市上京区中立売通り室町西入ル参丁町471 室町スカ
イハイツ112号

⑳ 発 明 者 井 上 喜 晴 大阪市旭区今市2-16-24

㉑ 出 願 人 株式会社 ネオス 神戸市中央区加納町6丁目2番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名

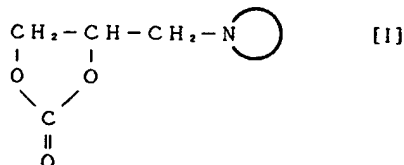
明 細 書

1. 発明の名称

1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体
およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 [I]:



(式中、-N は、N 以外のヘテロ原子を有することもある炭素数4~5の環状アミノ基を示す)で表わされる1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体。

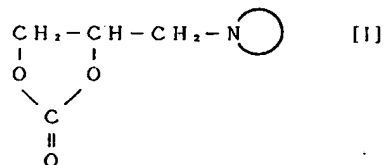
2. 環状アミノ基がピロリジノ、ピペリジノ、またはモルホリノ基である第1項記載の誘導体。

3. 一般式 [II]:



(式中、-N は前記と同意義)で表わされる環

状2級アミンとグリシドールとの反応によって得られる3-(環状アミノ)-1, 2-プロパンジオールおよびジエチルカーボネートから脱エタノール化反応させることを特徴とする、一般式[I]:



(式中、-N は前記と同意義)で表わされる1, 3-ジオキソラン-2-オンの製造方法。

4. 環状アミンがピロリジノ、ピペリジノ、モルホリンである第3項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は溶媒として有用な誘電率の高い新規な化合物およびその製造方法に関する。

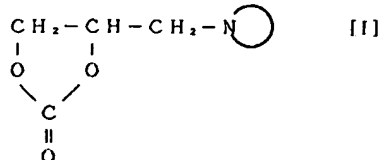
従来の技術および発明が解決しようとする問題点

近年、誘電率の高い溶媒が種々の用途、例えば、反応溶媒、分散溶媒、有機半導体もしくは導電体用媒体、半導性用流体媒体、導電性グリース用媒

体、表示素子用媒体、およびインキ媒体、特に高連記録インキジェット等の特殊インキ用媒体等に対して願望されている。

問題を解決するための手段

本発明はこのような要請に応じてなされたものであって、その要旨は、一般式 [I]:



(式中、 $-\text{N} \bigcirc$ はN以外のヘテロ原子を含有することもある炭素数4~5の環状アミノ基を示す) で表わされる1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体およびその製造方法に存する。

上記一般式 [I] で表わされる1,3-ジオキソラン-2-オンは、一般式:



(式中、 $-\text{N} \bigcirc$ は、前記と同意義) で表わされる環状2級アミンとグリシドールとの反応によって

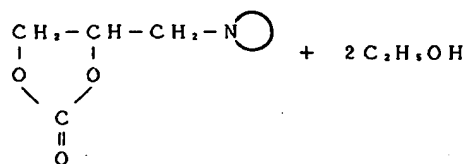
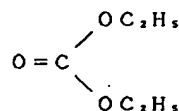
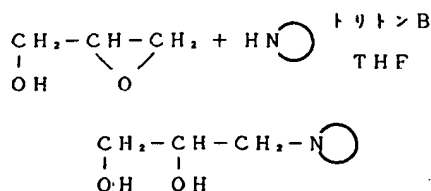
-3-

THF、1,2-ジメトキシエタン、トルエン、ベンゼン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等) 中、無触媒で、あるいは適当な触媒 [例えば、トリトンB (水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム)、カリウムヒートキシド、水酸化ナトリウム、金属アミド、ナトリウムエトキシド、トリエチルアミン等] の存在下に反応させることにより容易に得ることができる。

本発明に用いる環状アミンは含窒素複素環化合物であればいずれでもよいが、比較的低い凝固点と高い誘電率を有する化合物を得るためには、窒素を一個有する不飽和結合を有さない炭素数4~5の複素環化合物が好ましく、窒素以外に他のヘテロ原子、例えば、酸素、硫黄原子を有していてもよい。特に好ましくは、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン等である。

環状カーボネート化剤としては代表的にはジエチルカーボネートであるが、これに限定されるものではなく、例えば求核性のない比較的強いアルカリの存在下でホスゲンを使用することもできる。

得られる3-(環状アミノ)-1,2-プロパンジオールを原料とし、これにジエチルカーボネートを反応させることによって容易に製造することができる (以下の反応式参照)。



原料となる3-(環状アミノ)-1,2-プロパンジオールは、グリシドールと所望の環状2級アミンを適当な不活性溶媒 (例えば、エーテル、

-4-

3-(環状アミノメチル)-1,2-プロパンジオールとジエチルカーボネートとの脱エタノール化反応は化学量論的に過剰量のジエチルカーボネートを用い (例えば、前者1モルに対して後者1.05~1.5モル、好ましくは1.1~1.3モル)、無水炭酸カリウム等を触媒とし、撹拌加熱還流しておこない、生成エタノールを系外に留去すると通常約90%以上の収率で1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体が得られる。

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例

実施例1

ピロリジン1.0モル (71.12g) をTHF 200g に溶解させ、トリトンB (水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム10%水溶液) 1g をさらに加えた溶液に、グリシドール1.0モル (74.08g) を氷水で冷却しながら (約10℃以下) で撹拌下に滴下し、滴下完了後、約60℃に加熱してさらに3時間撹拌を続行して反応を完結させ、少量の酢酸を添加してトリトンBを中和

させた後、蒸留によって3-ビロリジノ-1,2-
-プロパンジオール(110℃/0.4mmHg)1
30.7gを得た。

3-ビロリジノ-1,2-プロパンジオール0.
9モル(130.7g)にジエチルカーボネート
1.1モル(130g)および無水炭酸カリウム
1gを加え、攪拌下に加熱還流を1時間おこない、
生成したエタノールを系外に留去しながら反応を
完結させ、蒸留によって126℃/0.8mmHg
の留分157.5gを得た(収率約92%)。生
成物のガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトル
およびNMRスペクトルをそれぞれ第1図、第2
図および第3図に示す。

ガスクロマトグラフィー条件は以下の通りであ
る:

検出器: FID
カラム: ステンレス製カラム1m
カラム充填材: SE30
キャリアーガス: N_2 0.8Kg/cm²
インジェクション温度: 250℃

-7-

1モル(130g)および無水炭酸カリウム1g
を加え、攪拌下に加熱還流を1時間おこない、生
成したエタノールを系外に留去しながら反応を完
結させ、蒸留によって138℃/1mmHgの留分
153.3gを得た(収率約91%)。

生成物のガスクロマトグラム、赤外吸収スペク
トルおよびNMRスペクトルをそれぞれ第4図、
第5図および第6図に示す。

ガスクロマトグラフィーおよびNMRの条件は
実施例1と同様である。

実施例3

モルホリン1.0モル(87.12g)をTHF
200gに溶解させ、トリトンB(水酸化ベン
ジルトリメチルアンモニウム10%水溶液)1g
をさらに加えた溶液に、グリシドール1.0モル
(74.08g)を氷水で冷却しながら(約10℃
以下)で攪拌下に滴下し、滴下完了後、約60℃
に加熱してさらに3時間攪拌を続行して反応を完
結させ、少量の酢酸を添加してトリトンBを中和
させた後、蒸留によって3-モルホリノ-1,2-

展開温度: 190℃

チャート送り速度: 5mm/分

NMRの条件は以下の通りである:

内部基準: TMS、

試料濃度: 15% CCl₄ 溶液

実施例2

ビペリジン1.0モル(85.15g)をTHF
200gに溶解させ、トリトンB(水酸化ベン
ジルトリメチルアンモニウム10%水溶液)1g
をさらに加えた溶液に、グリシドール1.0モル
(74.08g)を氷水で冷却しながら(約10℃
以下)で攪拌下に滴下し、滴下完了後、約60℃
に加熱してさらに3時間攪拌を続行して反応を完
結させ、少量の酢酸を添加してトリトンBを中和
させた後、THFを留去後、ベンゼンにとかし5
0℃~60℃に加熱した後、再結晶し、3-ビペ
リジノ-1,2-プロパンジオール145gを得
た。

3-ビペリジノ-1,2-プロパンジオール0.
9モル(143g)にジエチルカーボネート1.

-8-

-プロパンジオール(126℃/1.5mmHg)1
50gを得た。

3-モルホリノ-1,2-プロパンジオール0.
9モル(145g)にジエチルカーボネート1.
1モル(130g)および無水炭酸カリウム1g
を加え、攪拌下に加熱還流を1時間おこない、生
成したエタノールを系外に留去しながら反応を完
結させ、蒸留によって158℃/0.9mmHgの
留分158gを得た(収率約93%)。

生成物のガスクロマトグラム、赤外吸収スペク
トルおよびNMRスペクトルをそれぞれ第7図、
第8図および第9図に示す。

ガスクロマトグラフィーの条件は、実施例1と
同様である。

NMRの条件は試料濃度を15% CCl₄、
とする以外、実施例1と同様である。

実施例1~3で得られた生成物の物性を表-1
に示す。

発明の効果

本発明による化合物は誘電率の高い有機溶媒で、各種の反応触媒や反応成分に対する溶解性が良いために反応溶媒として有用なばかりでなく、低融点であるにもかかわらず沸点が高くて広い温度範囲で液状であるため各種の添加剤、可溶化剤、分散溶剤等として広範囲の分野において利用し得るものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図はそれぞれ4-(ピロリジノノチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンのガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルである。

第4図、第5図および第6図はそれぞれ4-(ピベリジノノチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンのガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルである。

第7図、第8図、第9図はそれぞれ4-(モルホリノノチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンのガスクロマトグラム、赤外吸収スペクトル

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3
屈折率 (n_D^{15})	1.4788	1.4812	1.4829
比重 (15°C)	1.1644	1.11369	1.2378
凝固点 (°C)	-50°C	-42°C	-24°C
沸点 (°C/mmHg)	126°C/0.8mmHg	138°C/1mmHg	155°C/0.9mmHg
誘電率 (1KHz, 25°C)	42.9	35.3	32.9
溶解性 (対水)	不溶	不溶	可溶

-11-

およびNMRスペクトルである。

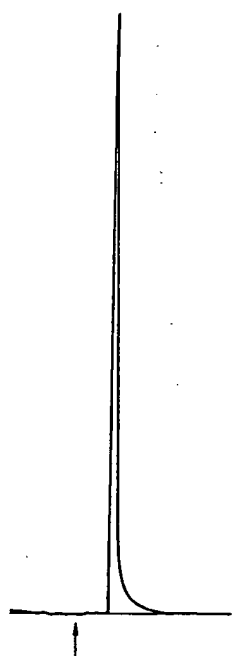
特許出願人 株式会社 ネ オ ス

代理人 弁理士 青山 篠 ほか2名

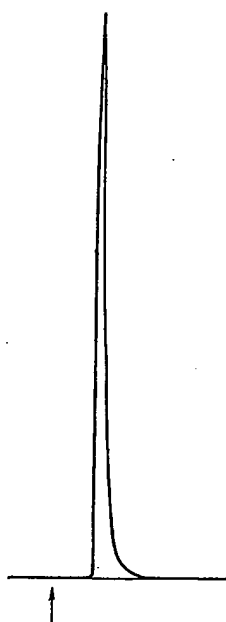


-12-

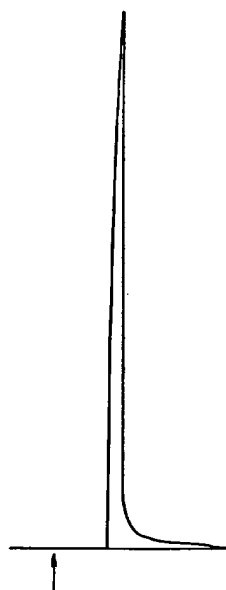
第 1 図



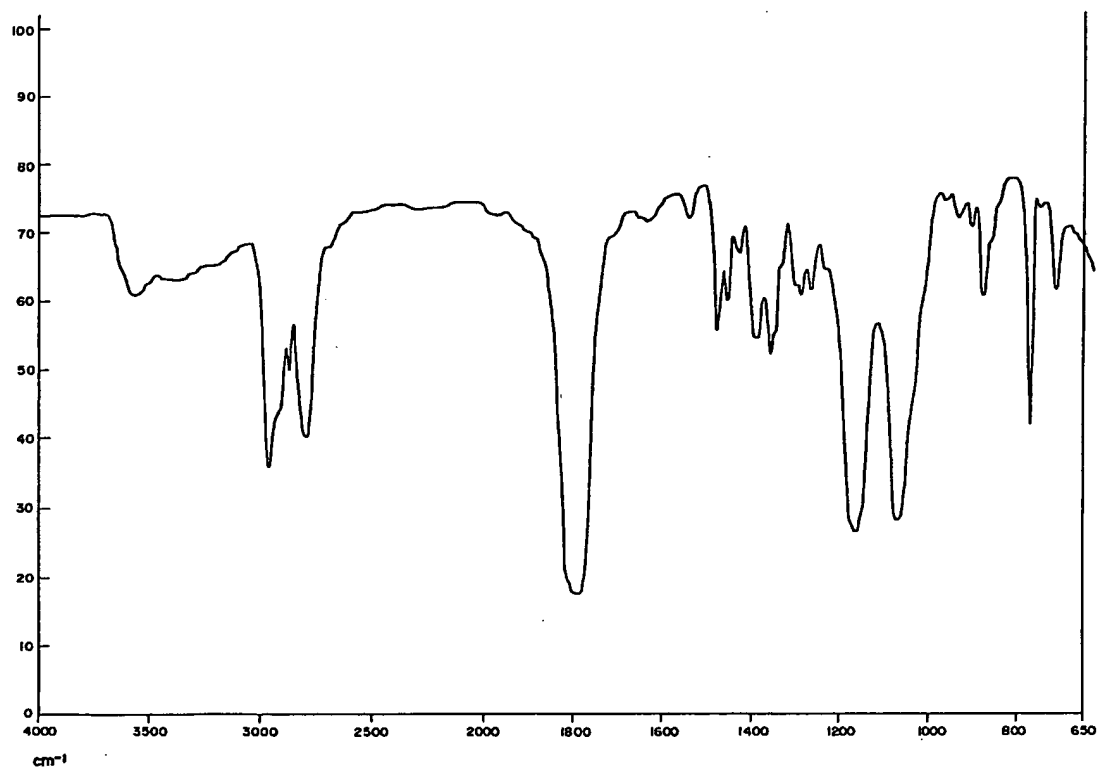
第 4 図



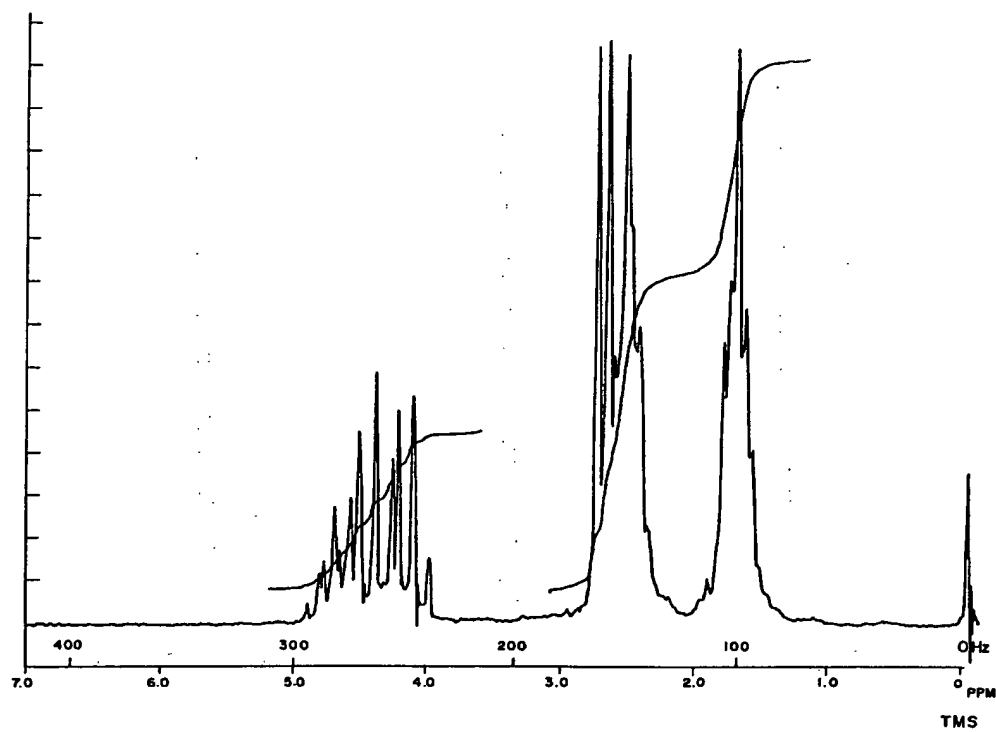
第 7 図



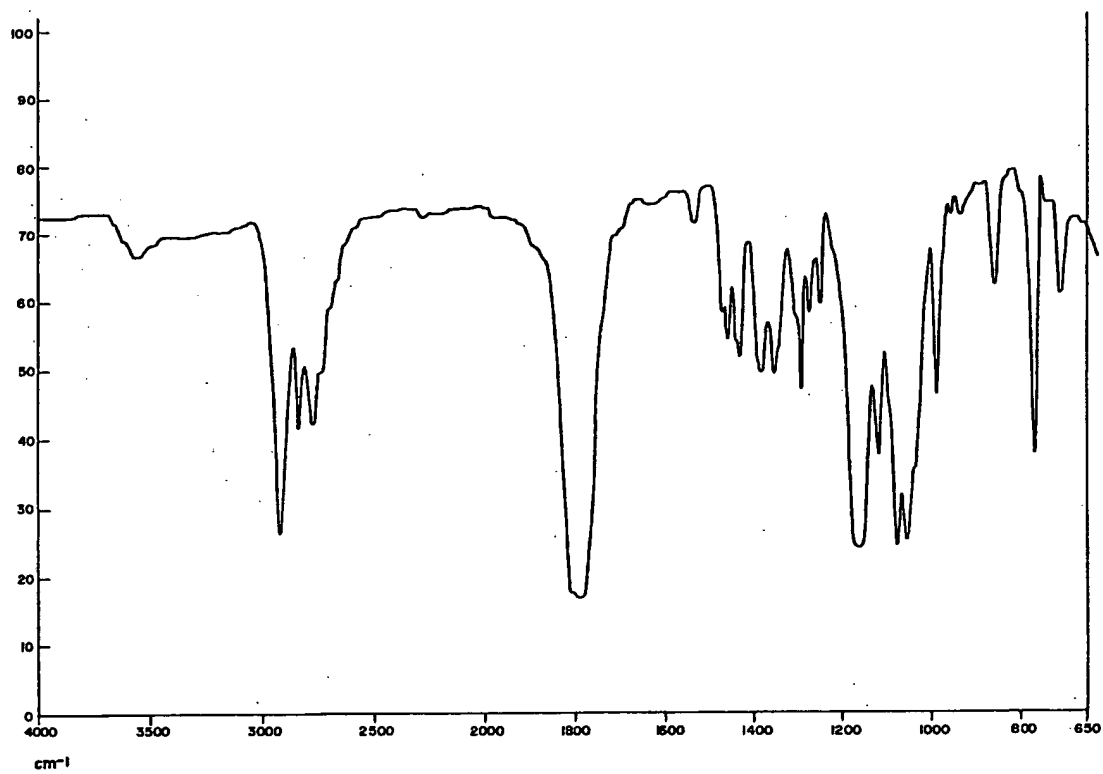
第 2 図



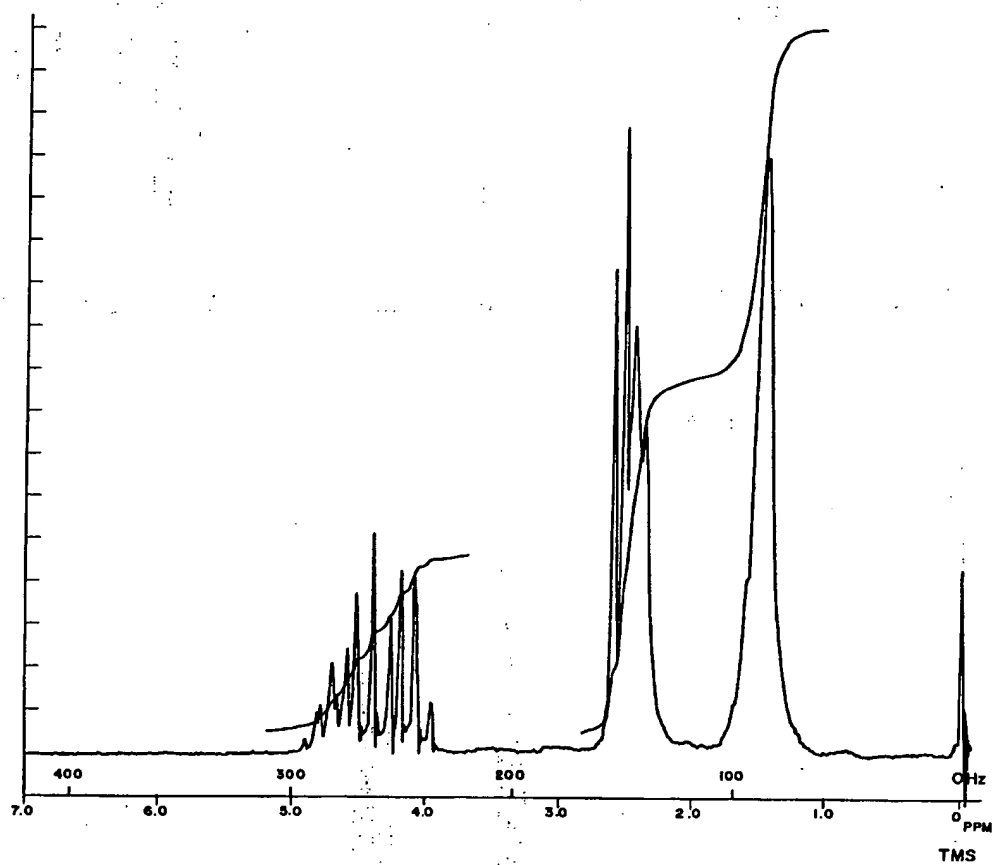
第 3 図



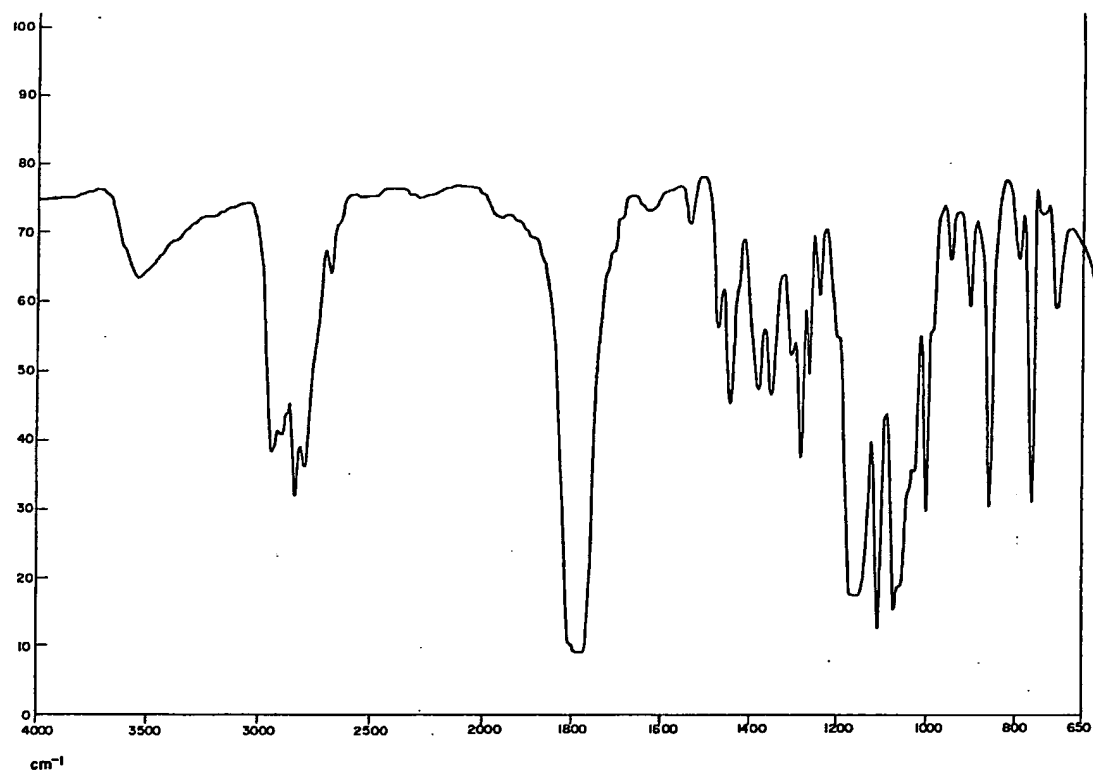
第 5 図



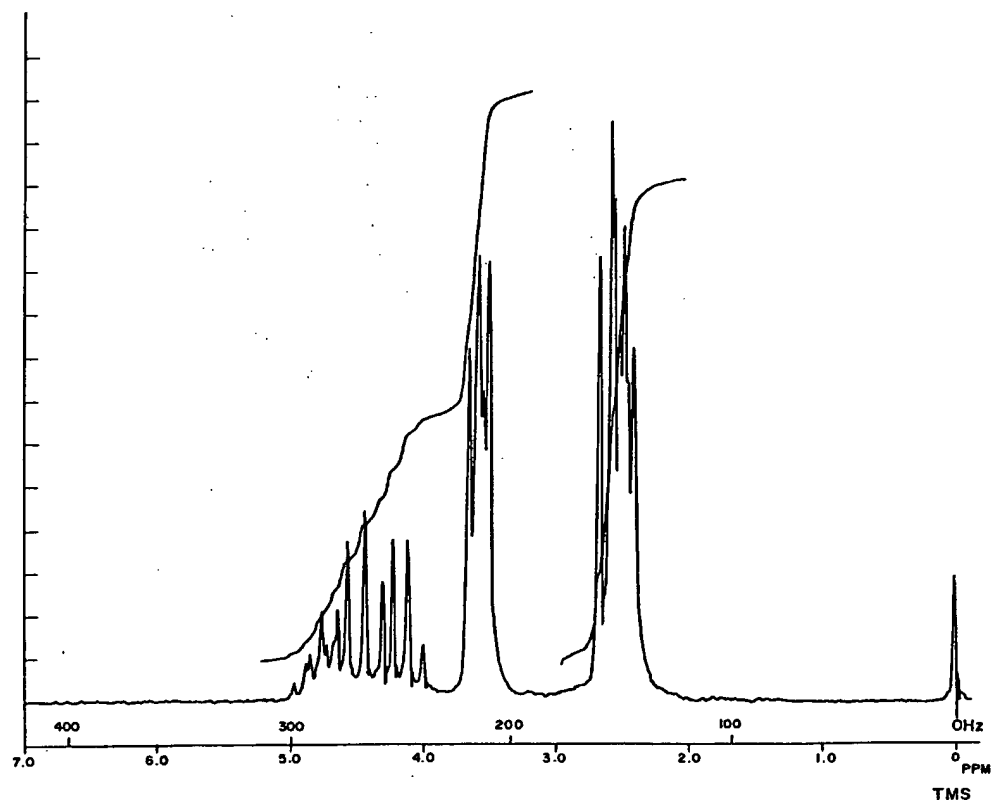
第 6 図



第 8 図



第 9 図



手続補正書(自発)

昭和59年8月30日

特許庁長官 殿

適

1. 事件の表示

昭和59年特許願第 158163 号

2. 発明の名称

1,3-ジオキソラン-2-オン誘導体および
その製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 兵庫県神戸市中央区加納町6丁目2番1号

名称 株式会社 ネ オ ス

代表者 葛 原 利 男

4. 代理人

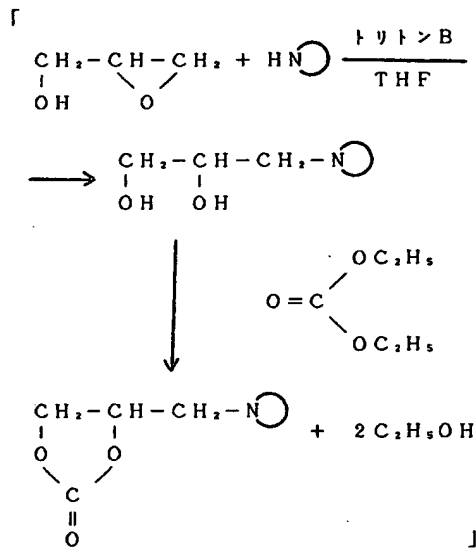
住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士(6214) 青 山 篠 ほか 2 名



5. 補正命令の日付(自発)

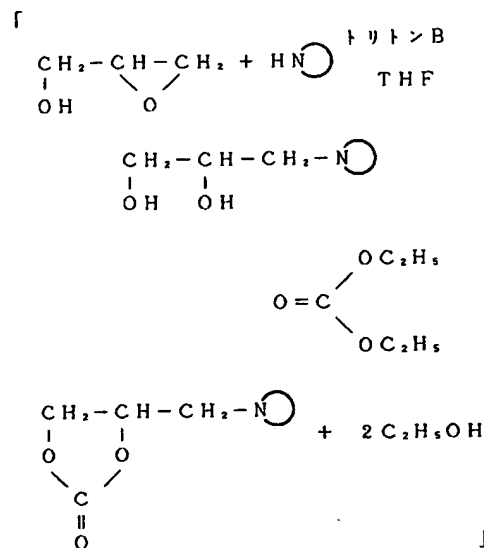
6. 補正の対象 明細書の「発明の概要」の欄



以上

7. 補正の内容

(1)明細書第4頁の反応式:



とあるを以下の通り訂正する:

-2-